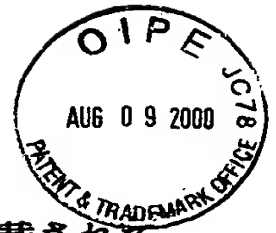


日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 2月24日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-047467

出 願 人

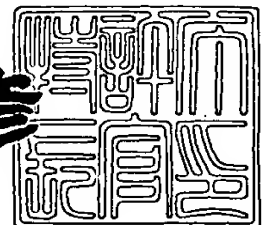
Applicant(s):

株式会社日本自動車部品総合研究所
株式会社デンソー

2000年 4月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3024291

【書類名】 特許願

【整理番号】 TIA1740

【提出日】 平成12年 2月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 21/16

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

 【氏名】 小池 和彦

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

 【氏名】 中西 友彦

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

 【氏名】 上田 剛志

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

 【氏名】 田中 政一

【特許出願人】

 【識別番号】 000004695

 【氏名又は名称】 株式会社日本自動車部品総合研究所

 【代表者】 小林 久徳

【特許出願人】

 【識別番号】 000004260

 【氏名又は名称】 株式会社デンソー

 【代表者】 岡部 弘

【代理人】

 【識別番号】 100067596

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 求馬

【電話番号】 052-583-1620

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第102547号

【出願日】 平成11年 4月 9日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006334

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9105130

【包括委任状番号】 9105118

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 触媒担持能を有するセラミック担体、セラミック触媒体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セラミック表面に担持する触媒成分イオンの直径の 1 ～ 1 0 0 0 倍の直径あるいは幅の細孔を有し、この細孔の数が 1×10^{16} 個/L 以上であることを特徴とする触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項 2】 上記細孔が、セラミック結晶格子中の酸素欠陥または格子欠陥、セラミック表面の微細なクラック、およびセラミック構成元素の欠損、のうち少なくとも 1 種類からなる請求項 1 記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項 3】 上記セラミックの主成分がコーディエライトである請求項 1 または 2 いずれか記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項 4】 担体形状がハニカム形状である請求項 1 ないし 3 いずれか記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項 5】 流路方向の圧壊強度が 1 MPa 以上、流路方向の熱膨張係数が 1.0×10^{-6} /℃ 以下である請求項 1 ないし 4 いずれか記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項 6】 流路方向の圧壊強度が 10 MPa 以上である請求項 5 記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項 7】 上記細孔を 1×10^{17} 個/L 以上含有する請求項 1 ないし 6 いずれか記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項 8】 上記細孔の直径あるいは幅が 0.1 ～ 100 nm である請求項 1 ないし 7 いずれか記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項 9】 上記細孔の深さが担持する触媒成分イオンの直径の 1 / 2 倍以上である請求項 1 ないし 8 いずれか記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項 10】 酸素量が 4.7 重量%未満もしくは 4.8 重量%より多い請求項 3 ないし 8 いずれか記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項 1 1】 コーディエライト結晶の結晶軸のうち、 b_0 軸の格子定数が 1 6 . 9 9 より大きいまたは 1 6 . 9 9 より小さい請求項 3 ないし 8 いずれか記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項 1 2】 酸素欠陥および格子欠陥の少なくとも 1 種類をコーディエライトの単位結晶格子に 1 個以上有するコーディエライト結晶を $4 \times 10^{-6}\%$ 以上含有する請求項 3 ないし 8 いずれか記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項 1 3】 上記コーディエライト結晶を $4 \times 10^{-5}\%$ 以上含有する請求項 1 2 記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項 1 4】 酸素欠陥および格子欠陥の少なくとも 1 種類をコーディエライトの単位結晶格子当たり 4×10^{-8} 個以上含有する請求項 3 ないし 8 いずれか記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項 1 5】 上記欠陥をコーディエライトの単位結晶格子当たり 4×10^{-7} 個以上含有する請求項 1 4 記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項 1 6】 コーディエライト組成を主成分として含有するハニカム構造体よりなり、コーディエライトの結晶格子中に酸素欠陥を有し、ハニカム構造体中に含まれる酸素量が 4 7 重量%未満であることを特徴とする触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項 1 7】 上記酸素欠陥が、減圧雰囲気、還元雰囲気、または低酸素濃度雰囲気中で焼成することにより形成される請求項 1 6 記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項 1 8】 上記焼成雰囲気が、真空度が 4 0 0 0 P a 以下の減圧雰囲気、還元ガス雰囲気、または酸素濃度 0 % 以上 3 % 未満の低酸素濃度雰囲気である請求項 1 7 記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項 1 9】 上記酸素欠陥が、コーディエライトの構成元素である Si、Al、Mg の少なくとも一部を、その元素より価数の小さい元素で置換することにより形成される請求項 1 6 記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項 2 0】 コーディエライト結晶の結晶軸のうち、 b_0 軸の格子定数が 1 6 . 9 9 より小さい請求項 1 6 ないし 1 9 いずれか記載の触媒担持能を有す

るセラミック担体。

【請求項 2 1】 コーディエライト組成を主成分として含有するハニカム構造体よりなり、コーディエライトの結晶格子中に格子欠陥を有し、ハニカム構造体中に含まれる酸素量が 4 8 重量%より多いことを特徴とする触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項 2 2】 上記格子欠陥が、コーディエライトの構成元素である Si、Al、Mg の少なくとも一部を、その元素より価数の大きい元素で置換することにより形成される請求項 2 1 記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項 2 3】 コーディエライト結晶の結晶軸のうち、 b_0 軸の格子定数が 1 6 . 9 9 より大きいまたは 1 6 . 9 9 より小さい請求項 2 1 または 2 2 記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項 2 4】 コーディエライト組成を主成分として含有するハニカム構造体よりなり、アモルファス相と結晶相の少なくとも一方に多数の微細なクラックを有することを特徴とする触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項 2 5】 アルカリ金属元素あるいはアルカリ土類金属元素を合計で 0 . 0 5 重量%以上含有する請求項 2 4 記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項 2 6】 上記微細なクラックが幅 1 0 0 nm 以下であり、熱衝撃または衝撃波を与えることによって形成される請求項 2 4 または 2 5 記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項 2 7】 コーディエライト組成を主成分として含有するハニカム構造体よりなり、酸素欠陥および格子欠陥の少なくとも 1 種類を有し、かつアモルファス相と結晶相の少なくとも一方に多数の微細なクラックを有することを特徴とする触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項 2 8】 上記欠陥または上記欠陥と上記微細なクラックを合計で 1×10^{16} 個/L 以上有する請求項 2 4 ないし 2 7 いずれか記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項 2 9】 コーディエライト組成を主成分として含有するハニカム構造体よりなり、ハニカム構造体中に含まれる酸素量が 4 7 重量%未満もしくは 4

8重量%より多く、かつアモルファス相と結晶相の少なくとも一方に多数の微細なクラックを有することを特徴とする触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項30】 コーディエライト組成を主成分として含有するハニカム構造体よりなり、コーディエライト結晶の結晶軸のうち、 b_0 軸の格子定数が16.99より大きいまたは16.99より小さく、かつアモルファス相と結晶相の少なくとも一方に多数の微細なクラックを有することを特徴とする触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項31】 コーディエライト組成を主成分とするハニカム構造体よりなるセラミック担体を製造する方法において、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、減圧雰囲気または還元雰囲気中で焼成することを特徴とする触媒担持能を有するセラミック担体の製造方法。

【請求項32】 上記焼成雰囲気が、真空度が4000Pa以下の減圧雰囲気、または還元ガス雰囲気である請求項31記載のセラミック担体の製造方法。

【請求項33】 コーディエライト組成を主成分とするハニカム構造体よりなるセラミック担体を製造する方法において、コーディエライト化原料となるSi源、Al源、Mg源の少なくとも一部に、Si、Al、Mgの少なくとも一種類を含み酸素を含まない化合物を使用し、該コーディエライト化原料を成形、脱脂した後、酸素濃度0%以上3%未満の低酸素濃度雰囲気中で焼成することを特徴とするセラミック担体の製造方法。

【請求項34】 コーディエライト組成を主成分とするハニカム構造体よりなるセラミック担体を製造する方法において、コーディエライト化原料となるSi源、Al源、Mg源の一部を、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの代わりにこれら元素より価数の小さな元素を含む化合物で置換し、該コーディエライト化原料を成形、脱脂した後、減圧雰囲気、還元雰囲気、酸素含有雰囲気または酸素非含有雰囲気中で焼成することを特徴とするセラミック担体の製造方法。

【請求項35】 上記焼成雰囲気が、真空度が4000Pa以下の減圧雰囲気、還元ガス雰囲気、酸素含有雰囲気または酸素非含有雰囲気である請求項34記載のセラミック担体の製造方法。

【請求項36】 コーディエライト組成を主成分とするハニカム構造体よりなるセラミック担体を製造する方法において、コーディエライト化原料となるSi源、Al源、Mg源の一部を、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの代わりにこれら元素より価数の大きな元素を含む化合物で置換し、該コーディエライト化原料を成形した後、大気雰囲気中で焼成することを特徴とするセラミック担体の製造方法。

【請求項37】 コーディエライト組成を主成分とするハニカム構造体よりなるセラミック担体を製造する方法において、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、焼成した後、所定温度に加熱し、次いで急冷することを特徴とするセラミック担体の製造方法。

【請求項38】 コーディエライト組成を主成分とするハニカム構造体よりなるセラミック担体を製造する方法において、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形した後、焼成し、冷却する過程で、所定温度から急冷することを特徴とするセラミック担体の製造方法。

【請求項39】 コーディエライトハニカム構造体を焼成した後、所定温度に加熱し、次いで急冷する請求項31ないし36いずれか記載のセラミック担体の製造方法。

【請求項40】 コーディエライトハニカム構造体を焼成した後、冷却する過程で、所定温度から急冷する請求項31ないし36いずれか記載のセラミック担体の製造方法。

【請求項41】 上記所定温度と急冷後の温度の差が900℃以下である請求項37ないし40いずれか記載のセラミック担体の製造方法。

【請求項42】 コーディエライトハニカム構造体を焼成した後、衝撃波を与える請求項31ないし36いずれか記載のセラミック担体の製造方法。

【請求項43】 上記衝撃波を超音波あるいは振動で与える請求項42記載のセラミック担体の製造方法。

【請求項44】 上記コーディエライト化原料にアルカリ金属元素あるいはアルカリ土類金属元素の化合物を添加する請求項31ないし43いずれか記載のセラミック担体の製造方法。

【請求項45】 コーディエライト組成を主成分とするハニカム構造体よりなるセラミック担体を製造する方法において、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、焼成した後、高温高压水、超臨界流体またはアルカリ溶液に浸すことを特徴とするセラミック担体の製造方法。

【請求項46】 コーディエライト組成を主成分とするハニカム構造体よりなるセラミック担体を製造する方法において、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、焼成した後、ドライエッチングまたはスパッタエッチングすることを特徴とするセラミック担体の製造方法。

【請求項47】 ハニカム構造体よりなり、酸素吸蔵能を有する物質を含有することを特徴とする触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項48】 上記酸素吸蔵能を有する物質として CeO_2 を0.01重量%以上含有する請求項47記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項49】 コーディエライト組成を主成分とする請求項47または48記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項50】 コーディエライト組成を主成分とするハニカム構造体よりなり、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgのうち、少なくとも1種類の一部をCeで置換したことを特徴とする触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項51】 担体表面にコート層を形成することなしに酸素吸蔵能を有する助触媒を担持させて酸素吸蔵能を付与した請求項1ないし30いずれか記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項52】 担体表面にコート層を形成することなしに酸素吸蔵能を有する助触媒の前段階物質を担持し、熱処理することで酸素吸蔵能を付与した請求項1ないし30いずれか記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項53】 コーディエライト結晶格子中に、酸素欠陥および格子欠陥のうち少なくとも1種類を有する請求項47ないし52いずれか記載のセラミック担体。

【請求項54】 アモルファス相と結晶相の少なくとも一方に多数の微細なクラックを有する請求項47ないし53いずれか記載のセラミック担体。

【請求項55】 上記微細なクラック幅が100nm以下である請求項54記載のセラミック担体。

【請求項56】 コーディエライト組成を主成分とするコーディエライトハニカム構造体よりなるセラミック担体を製造する方法において、コーディエライト化原料となるSi源、Al源、Mg源の一部を、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの代わりにCeを含む化合物で置換し、該コーディエライト化原料を成形、脱脂した後、真空度が4000Pa以下の減圧雰囲気、還元雰囲気、酸素含有雰囲気または酸素非含有雰囲気中で焼成することを特徴とするセラミック担体の製造方法。

【請求項57】 コーディエライトハニカム構造体を焼成した後、所定温度に加熱し、次いで急冷する請求項56記載のセラミック担体の製造方法。

【請求項58】 コーディエライトハニカム構造体を焼成した後、冷却する過程で、所定温度から急冷する請求項56記載のセラミック担体の製造方法。

【請求項59】 上記所定温度と急冷後の温度の差が900℃以下である請求項57または58記載のコーディエライトハニカム構造体の製造方法。

【請求項60】 コーディエライトハニカム構造体を焼成した後、衝撃波を与える請求項56記載のセラミック担体の製造方法。

【請求項61】 上記衝撃波を超音波あるいは振動で与える請求項60記載のセラミック担体の製造方法。

【請求項62】 得られたコーディエライトハニカム構造体の表面に、コート層を形成することなしに、酸素吸蔵能を有する助触媒を担持する請求項31ないし46いずれか記載のセラミック担体の製造方法。

【請求項63】 得られたコーディエライトハニカム構造体の表面に、コート層を形成することなしに、酸素吸蔵能を有する助触媒の前段階物質を担持し、熱処理する請求項31ないし46いずれか記載のセラミック担体の製造方法。

【請求項64】 請求項1ないし30、47ないし55いずれか記載のセラミック担体に触媒成分を直接担持してなるセラミック触媒体。

【請求項65】 セラミック担体表面にコート層を形成することなしに触媒成分を直接担持してなり、触媒成分となる金属元素の含有量が0.01重量%以

上で、かつ上記担体表面上における触媒成分粒子間の平均間隔が0.1～100 nmであることを特徴とするセラミック触媒体。

【請求項66】 上記触媒成分が触媒能を有する金属および触媒能を有する金属酸化物の少なくとも1種類である請求項64または65記載のセラミック触媒体。

【請求項67】 上記触媒能を有する金属が貴金属であり、上記触媒能を有する金属酸化物がV、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Sn、Pbのうち少なくとも1つ以上の金属を含む酸化物である請求項66記載のセラミック触媒体。

【請求項68】 セラミック担体表面に直径または幅が0.1～100 nmの多数の細孔を有する請求項64ないし67いずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項69】 上記セラミック担体として、請求項1ないし30、47ないし55いずれか記載のセラミック担体を用いる請求項65ないし68いずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項70】 コーディエライト組成を主成分とするハニカム構造体よりなり、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgのうち、少なくとも1種類の一部を触媒能を有する金属で置換したことを特徴とするセラミック触媒体。

【請求項71】 上記触媒能を有する金属を0.01重量%以上含有する請求項70記載のセラミック触媒体。

【請求項72】 上記触媒能を有する金属を0.01重量%以上、CeO₂を0.01重量%以上含有する請求項70記載のセラミック触媒体。

【請求項73】 上記触媒能を有する金属が貴金属、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Sn、Pbのうち少なくとも1つ以上の金属である請求項70ないし72いずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項74】 上記コーディエライトハニカム構造体が、コーディエライト結晶格子中に、酸素欠陥および格子欠陥の少なくとも1種類を有し、これら欠陥に触媒成分を担持している請求項70ないし73いずれか記載のセラミック触

媒体。

【請求項75】 上記コーディエライトハニカム構造体が、アモルファス相と結晶相の少なくとも一方に多数の微細なクラックを有し、これらクラックに触媒成分を担持している請求項70ないし74いずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項76】 上記微細なクラック幅が100nm以下である請求項75記載のセラミック触媒体。

【請求項77】 コーディエライト組成を主成分とするハニカム構造体を担体とするセラミック触媒体を製造する方法において、コーディエライト化原料となるSi源、Al源、Mg源の一部を、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの代わりに貴金属を含む化合物で置換し、該コーディエライト化原料を成形、脱脂した後、真空度が4000Pa以下の減圧雰囲気、還元雰囲気、酸素含有雰囲気または酸素非含有雰囲気中で焼成することを特徴とするセラミック触媒体の製造方法。

【請求項78】 コーディエライト組成を主成分とするハニカム構造体を担体とするセラミック触媒体を製造する方法において、コーディエライト化原料となるSi源、Al源、Mg源の一部を、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの代わりに貴金属を含む化合物およびCeを含む化合物で置換し、該コーディエライト化原料を成形、脱脂した後、真空度が4000Pa以下の減圧雰囲気、還元雰囲気、酸素含有雰囲気または酸素非含有雰囲気中で焼成することを特徴とするセラミック触媒体の製造方法。

【請求項79】 コーディエライトハニカム構造体を焼成した後、所定温度に加熱し、次いで急冷する請求項77または78記載のセラミック触媒体の製造方法。

【請求項80】 コーディエライトハニカム構造体を焼成した後、冷却する過程で、所定温度から急冷する請求項77または78記載のセラミック触媒体の製造方法。

【請求項81】 上記所定温度と急冷後の温度の差が900℃以下である請求項79または80記載のセラミック触媒体の製造方法。

【請求項82】 コーディエライトハニカム構造体を焼成した後、衝撃波を

与える請求項 7 7 または 7 8 記載のセラミック触媒体の製造方法。

【請求項 8 3】 上記衝撃波を超音波あるいは振動で与える請求項 8 0 記載のセラミック触媒体の製造方法。

【請求項 8 4】 請求項 6 2 ないし 7 4 記載のセラミック触媒体を製造する方法であって、セラミック担体に触媒成分および／または触媒成分の前段階物質を C V D 法または P V D 法を用いて直接担持するセラミック触媒体の製造方法。

【請求項 8 5】 請求項 6 4 ないし 7 6 記載のセラミック触媒体を製造する方法であって、セラミック担体に触媒成分および／または触媒成分の前段階物質を超臨界流体を用いて直接担持するセラミック触媒体の製造方法。

【請求項 8 6】 請求項 6 4 ないし 7 6 記載のセラミック触媒体を製造する方法であって、セラミック担体に触媒成分および／または触媒成分の前段階物質を水よりも表面張力の小さな溶媒を用いて担持させるセラミック触媒体の製造方法。

【請求項 8 7】 請求項 6 4 ないし 7 6 記載のセラミック触媒体を製造する方法であって、セラミック担体に触媒成分および／または触媒成分の前段階物質を水よりも表面張力の小さな溶媒を用いて振動を与えながらまたは真空脱泡しながら担持させるセラミック触媒体の製造方法。

【請求項 8 8】 請求項 6 4 ないし 7 6 記載のセラミック触媒体を製造する方法であって、セラミック担体に触媒成分を、同一組成あるいは異なる組成で複数回に分けて担持させるセラミック触媒体の製造方法。

【請求項 8 9】 上記コーディエライトは、理論組成が $2 \text{MgO} \cdot 2 \text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2$ で表される請求項 3 ないし 8 8 いずれか記載のセラミック担体、セラミック触媒体およびその製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車エンジン等の内燃機関の排気ガスを浄化する触媒を担持するコーディエライトハニカム構造体等のセラミック担体とこれを用いたセラミック触媒体、およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

排ガス浄化用触媒の触媒担体としては、従来より、耐熱衝撃性に優れたコーディエライトのハニカム構造体の表面を γ -アルミナで被覆（コート）したものが広く使用されている。これは、コーディエライトハニカム構造体が比表面積が小さく、そのままでは必要な量の触媒成分を担持させることができないため、比表面積が大きい γ -アルミナをコーディエライトハニカム構造体のセル壁表面にコートした後、Pt等の触媒成分を担持させている。

【0003】

近年、排ガス規制が強化されるのに伴い、エンジンスタート直後の炭化水素排出量を低減するため、触媒の早期活性化が要求されている。この要求に対応する方法の1つとして、触媒担体の熱容量を下げ、触媒を速やかに活性温度まで昇温させることが挙げられる。このため、従来の触媒担体において、熱容量を低減する方法としてコーディエライトハニカム構造体のセル壁厚を薄肉とすることが検討されている。ところが、薄肉化により熱容量を低減することは可能であるが、セル壁表面への γ -アルミナのコート量は同じであるため、熱容量の低減効果が小さくなってしまう不具合があった。

【0004】

また、コーディエライトハニカム構造体のセル壁厚を薄くすることにより、圧損を低減する効果も期待できるが、 γ -アルミナのコートによって、熱容量の場合と同様に低減効果が小さくなってしまう。加えて、コーディエライトハニカム構造体自体の熱膨張係数は約 $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度と小さいものの、 γ -アルミナをコートすると、触媒担体としての熱膨張係数は約 $1.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度に大きくなる。そのため、耐熱衝撃性がコーディエライトハニカム構造体のみの場合より大幅に低下する問題があった。

【0005】

そこで、コーディエライトハニカム構造体自体の比表面積を向上させ、 γ -アルミナの塗布を必要としないコーディエライトハニカム構造体を得る方法が、種々検討されている。例えば、特公平5-50338号公報には、コーディエライ

トハニカム構造体を酸処理および熱処理することにより、比表面積を向上させる方法が開示されている。この方法により、比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以下から約 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 程度まで向上することが記載されているが、この方法では、コーディエライトハニカム構造体の強度が著しく低下する問題がある。これは、酸処理により、コーディエライトから MgO 、 Al_2O_3 を選択的に溶出させることにより比表面積を向上させているため、コーディエライトの結晶格子そのものが破壊されてしまうからで、その結果としてハニカム構造体としての強度が低下することになる。

【0006】

ハニカム構造体の強度は、排ガス浄化用触媒コンバータに組付けるためには、ハニカム構造体の流路方向の圧壊強度が 10 MPa 以上であることが必要である。この要求を満たそうとすると、上記従来方法の処理を施したコーディエライトハニカム構造体は、セル密度 400 cpsi でセル壁厚を $150\text{ }\mu\text{m}$ より薄くすることができない。ところが、セル密度 400 cpsi でセル壁厚 $150\text{ }\mu\text{m}$ のコーディエライトハニカム構造体の熱容量は、同じセル密度でセル壁厚 $120\text{ }\mu\text{m}$ のコーディエライトハニカム構造体を 180 g/L の γ -アルミナで被覆したものと同等の熱容量となる。また、セル密度 400 cpsi でセル壁厚 $85\text{ }\mu\text{m}$ のコーディエライトハニカム構造体が製造可能な現状を踏まえると、上記従来方法では、触媒担体としての熱容量の低減に効果があるとはいえない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上記実情から、排ガス浄化用触媒用のコーディエライトハニカム構造体には、セル壁厚が $120\text{ }\mu\text{m}$ 以下で流路方向の圧壊強度が 10 MPa 以上であり、しかも γ -アルミナで被覆することなしに必要な量の触媒成分を担持させることが可能であることが要求される。すなわち、本発明の目的は、セラミック担体自体に必要な量の触媒成分を担持可能とすることにより、比表面積増加のために γ -アルミナでコートする必要をなくし、自動車の排ガス浄化用触媒等の触媒担体に用いられて、熱容量および圧損を低減できるとともに、熱膨張係数を低下させることができるセラミック担体とセラミック触媒体およびその製造方法を提供することに

ある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、セラミック担体に触媒成分を直接担持するために必要な細孔の条件に着目し、セラミック表面に、担持する触媒成分イオンの直径の1～1000倍の直径あるいは幅の細孔を有し、この細孔が 1×10^{16} 個/L以上、好ましくは 1×10^{17} 個/L以上存在するセラミック担体が、 γ -アルミナ等をコートすることなく、必要量の触媒成分を担持可能であることを見出した。この細孔は、具体的には、セラミック結晶中の酸素欠陥や格子欠陥といった欠陥、セラミック表面に形成される微細なクラック、セラミックを構成する元素の欠損、等によって形成できる。これら細孔は、少なくとも1種類がセラミック担体に形成されていればよく、複数種類を組み合わせ形成することもできる。

【0009】

セラミック担体は、例えば、理論組成が $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ で表されるコーディエライトを主成分として含有し、ハニカム形状の担体形状を有するコーディエライトハニカム構造体が好適に使用される。触媒成分イオンの直径は、通常、0.1nm程度であるので、コーディエライトハニカム構造体の表面に形成される細孔の直径あるいは幅は、その1～1000倍の0.1～100nm、細孔の深さは、触媒成分イオンの直径の1/2倍以上、つまり0.05nm以上であることが好ましい。セラミック担体は、このような細孔を上記所定数以上有することにより、必要な強度を確保しながら、触媒成分の直接担持を可能にする。

【0010】

セラミック担体が、酸素欠陥や格子欠陥からなる細孔を有する場合、細孔の数はコーディエライトハニカム構造体中の酸素量に大きく関係し、細孔を上記所定数以上とするためには、コーディエライトハニカム構造体の酸素量が47重量%未満もしくは48重量%より多くなるようにする。また、コーディエライト結晶の結晶軸のうち、 b_0 軸の格子定数が16.99より大きいまたは16.99より小さくなるようにするとよい。具体的には、コーディエライトハニカム構造体

が、酸素欠陥あるいは格子欠陥の少なくとも1種類を単位結晶格子に1個以上有するコーディエライト結晶を $4 \times 10^{-6}\%$ 以上、好ましくは、 $4 \times 10^{-5}\%$ 以上含有する、あるいは、酸素欠陥あるいは格子欠陥の少なくとも1種類をコーディエライトの単位結晶格子当たり 4×10^{-8} 個以上、好ましくは、 4×10^{-7} 個以上含有すると、セラミック担体の細孔の数が、 1×10^{16} 個/L以上、好ましくは 1×10^{17} 個/L以上となる。

【0011】

一般に触媒成分を担持する場合、触媒成分イオンを溶媒に溶解し、この溶液にセラミック担体を浸漬することによって触媒を担持している。従来の γ -アルミナでコートしたコーディエライトハニカム構造体の場合、触媒成分が担持される γ -アルミナの細孔径は、通常、2 nm程度であるが、触媒金属粒子は、通常、5 nm程度と γ -アルミナの細孔径より大きい。このことから γ -アルミナの細孔は触媒金属粒子を保持するというよりは、触媒担持時に触媒成分イオンを保持するために必要と考えられる。触媒成分イオンの直径と、直径あるいは幅が同等以上の細孔、すなわち0.1 nm以上の直径あるいは幅を有する細孔であれば、触媒成分のイオンを保持することが可能である。ただし、ハニカム構造体の強度を確保するためには、細孔の直径あるいは幅が触媒成分イオンの直径の1000倍程度以下であることが必要で、これは直径が0.1 nmの場合、100 nm以下となる。また、細孔の深さは、担持する触媒成分イオンの直径の1/2倍以上あれば、触媒成分イオンを保持可能である。

【0012】

欠陥やクラックからなる細孔は極めて微細であり、通常の方法では比表面積を測定することができないため、本発明では、所定量の触媒成分を担持するに必要な細孔の数を規定する。現在使用されている三元触媒に担持されている触媒金属は、ハニカム構造体の容積1 L当たりにおよそ1.5 gである。触媒金属が排ガス浄化性能を現すためには、触媒金属粒子の直径が20 nm程度より小さい必要がある。ハニカム構造体（容積1 L）に担持されている触媒金属重量がW（g）で、その触媒金属全てが半径r（cm）の球であると仮定すると、担持された触媒金属粒子の数N（個）は次式（1）で求められる。式中、 ρ は触媒金属の密度

(g/cm^3) である。

【0013】

【数1】

$$N \times (4/3) \pi r^3 \times \rho = W$$

【0014】

現在使用されている三元触媒と同じ1.5 g/Lの白金が担持され、その白金粒子の直径が全て20 nmであるとする、担持された白金粒子の数は、上記式(1)から 1.67×10^{16} 個/Lである。ここで、白金の密度 ρ は $21.45 \text{ g}/\text{cm}^3$ として求めた。触媒金属を担持するためには、触媒金属粒子1個に対しておよそ1個の細孔が必要であるため、触媒金属粒子を直接担持するために必要な細孔の数は、少なくとも 1×10^{16} 個/Lないしそれ以上である。また、触媒金属粒子の平均直径が全て10 nm程度になると、浄化性能は三元触媒と同等となる。この時の触媒金属粒子の個数は、上記式(1)から 1.34×10^{17} 個/Lであり、必要とされる細孔の数は、 1×10^{17} 個/L以上であるとより好ましい。

【0015】

一方、セル壁厚100 μm 、セル密度400 c p s i (1平方インチ当たりのセル個数)のコーディエライトハニカム構造体の重量は、容積1 L当たり約230 gである。これが全てコーディエライト($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_{15}\text{O}_{18}$)からなっていると、コーディエライト結晶の数は次式(2)で求められる。

【0016】

【数2】

コーディエライト

$$\begin{aligned} \text{結晶の数} &= (\text{ハニカム重量} / \text{コーディエライト分子量}) \times \text{アボガドロ数} \\ &= (230 / 584.95) \times 6 \times 10^{23} \\ &= 2.36 \times 10^{23} \text{ (個/L)} \end{aligned}$$

【0017】

コーディエライトハニカム構造体に酸素欠陥または格子欠陥が 1×10^{16} 個/

Lあり、結晶1個には欠陥が1個しか形成されないとすると、コーディエライト結晶全体に対する欠陥を有する結晶の割合は次式(3)で求められる。

【0018】

【数3】

$$\begin{aligned} \text{欠陥を有する結晶の割合} &= (\text{欠陥の数} / \text{コーディエライト結晶の数}) \times 10^2 \\ &= (1 \times 10^{16} / 2.36 \times 10^{23}) \times 10^2 \\ &= 4 \times 10^{-8} \times 10^2 \\ &= 4 \times 10^{-6} (\%) \end{aligned}$$

となる。また、欠陥が 1×10^{17} 個の場合には $4 \times 10^{-5}\%$ となる。

【0019】

コーディエライト結晶1個あたりに含有される欠陥の数も、上記(3)と同様に(欠陥の数/コーディエライト結晶の数)で求められる。すなわち、欠陥が 1×10^{16} 個/Lの場合は、単位結晶格子当たりの欠陥の数が 4×10^{-8} 個、欠陥が 1×10^{17} 個/Lの場合には、単位結晶格子当たりの欠陥の数は 4×10^{-7} 個となる。

【0020】

本発明では、コーディエライトハニカム構造体に触媒担持能を持たせるために、(1)コーディエライト結晶格子に酸素欠陥や格子欠陥(金属空格子点、格子歪)を形成する、(2)アモルファス相および結晶相の少なくとも一方に多数の微細なクラックを形成する、(3)液相法によりコーディエライト構成元素や不純物を溶出させて欠損を形成する、(4)気相法により化学的ないし物理的に欠損を形成する、(5)酸素吸蔵能を有する物質を含有させる、といった方法で細孔を形成する。本発明では、これら細孔を上記所定数以上形成することにより、 γ -アルミナをコートすることなく直接触媒成分を担持可能である。また、これらの方法で形成される細孔は、従来のように、セラミック結晶格子を破壊することがないので、セル壁厚を薄くしても流路方向の圧壊強度を10MPa以上、熱膨張係数を $1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下とすることができる。これらの方法により触媒担持能を持たせたコーディエライトハニカム構造体について以下に説明する。

【0021】

始めに、(1)のコーディエライトの結晶格子に酸素欠陥・格子欠陥(金属空格子点と格子歪)を有したコーディエライトハニカム構造体について説明する。触媒成分の担持を可能とする欠陥には、酸素欠陥と格子欠陥がある。このうち、酸素欠陥は、コーディエライト結晶格子を構成するための酸素が不足することにより生ずる欠陥で、酸素が抜けたことにより形成される細孔に触媒成分を担持できる。必要量の触媒成分の担持を可能とするには、ハニカム構造体中に含まれる酸素量が47重量%未満となるようにするのがよい。

【0022】

格子欠陥は、コーディエライト結晶格子を構成するために必要な量以上の酸素を取り込むことにより生じる格子欠陥で、結晶格子の歪みや金属空格子点によって形成される細孔に触媒成分を担持することが可能となる。具体的には、ハニカム構造体中に含まれる酸素量が48重量%より多くなるようにするのがよい。

【0023】

結晶格子に欠陥を有するコーディエライトハニカム構造体は、ハニカム構造体の焼成雰囲気調整することによって、あるいは特定の出発原料を用いることによって、製造することができる。このうち、酸素欠陥については、①焼成雰囲気を減圧または還元雰囲気とする、②コーディエライト化原料の少なくとも一部に酸素を含まない化合物を用い、低酸素濃度雰囲気で焼成する、③酸素以外のコーディエライトの構成元素の少なくとも1種類について、その一部を該元素より価数の小さな元素で置換する、ことにより形成することができる。また、格子欠陥については、④酸素以外のコーディエライトの構成元素の一部を該元素より価数の大きな元素で置換する、ことにより形成することができる。以下、これらの形成方法について順に説明する。

【0024】

まず、①の方法により、酸素欠陥を有するコーディエライトハニカム構造体を製造する場合、出発原料としては、コーディエライト化原料として一般に用いられる材料、例えば、タルク($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)、カオリン($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)、カオリンの仮焼物(仮焼カオリン)、アルミナ(Al_2O_3)、

2O_3)、水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) 等を使用することができる。これら化合物以外にも、コーディエライトの構成元素である Si、Al、Mg のうち少なくとも1種類を含む酸化物、水酸化物等を Si 源、Al 源、Mg 源として用いることができる。

【0025】

これらコーディエライト化原料を、上記理論組成となるように調合し、バインダ、潤滑剤、保湿剤等の成形助剤、および水を添加して混練し、押出成形することによりハニカム形状に成形する。この成形体を大気中で約 500°C 以上に加熱し、脱脂した後、減圧雰囲気または還元雰囲気で焼成してハニカム構造体とする。減圧雰囲気で焼成する場合、真空度は 4000Pa (30Torr) 程度ないしそれ以下とするのがよく、焼成は、通常、約 1350°C 以上で、2時間以上保持することによって行う。

【0026】

減圧雰囲気で焼成することにより、焼成時の反応過程で原料中に含まれる酸素が気体となって出ていくため、コーディエライト結晶を構成するための酸素が不足して、コーディエライト結晶格子に酸素欠陥が形成される。また、還元雰囲気で焼成する場合も同様であり、水素等の還元ガス雰囲気中で、上記と同様の条件で焼成すると、焼成時の反応過程で原料中に含まれる酸素が還元ガスと反応して抜け出す。このため、コーディエライト結晶を構成するための酸素が不足して、コーディエライト結晶格子に酸素欠陥が形成される。コーディエライト化原料として、酸化物のみを用いた場合には、原料中に含まれる酸素のみでコーディエライト結晶を構成するための酸素をまかなうことが可能であるため、減圧雰囲気または還元雰囲気として酸素を取り除く必要がある。

【0027】

②の方法により、酸素欠陥を有するコーディエライトハニカム構造体を製造する場合には、コーディエライト化原料となる Si 源、Al 源、Mg 源の少なくとも一部に、Si、Al、Mg の少なくとも1種類を含み酸素を含まない化合物を使用する。これら化合物としては、コーディエライトの構成元素である Si、Al、Mg の少なくとも1種類を含む窒化物、フッ化物または塩化物等のハロゲン

化物等が挙げられ、Si 源、Al 源、Mg 源のうち、少なくとも1種類について、その一部または全部を酸素を含まない上記化合物とすればよい。その他のコーディエライト化原料は、上記①の方法と同様のものが使用できる。

【0028】

このコーディエライト化原料を上記理論組成となるように調合し、上記①の方法と同様にしてハニカム状に成形、脱脂した後、低酸素濃度雰囲気で焼成する。雰囲気中の酸素濃度は、0%以上3%未満、好ましくは0%以上1%以下とし、これにより、コーディエライト結晶格子に酸素欠陥が形成される。コーディエライト化原料として酸素を含まない化合物を使用すると、原料中に含まれる酸素だけでは、コーディエライト結晶を構成するための酸素が不足する。そこで、不足する酸素を焼成雰囲気から補給しようとするが、焼成雰囲気の酸素濃度が低いため、反応過程においてコーディエライト結晶を構成するために必要とされるだけの酸素が十分に供給されず、コーディエライト結晶格子に酸素欠陥が形成されることになる。

【0029】

このようにコーディエライト化原料として酸素を含まない化合物を使用した場合において、低酸素濃度雰囲気で焼成する代わりに、①の方法のように、減圧雰囲気または還元雰囲気で焼成することもできる。この場合も、反応過程においてコーディエライト結晶を構成するために必要な酸素が十分に供給されないために、コーディエライト結晶格子に酸素欠陥が形成される。

【0030】

③の方法では、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの少なくとも一部を、その元素より価数の小さい元素で置換することにより、酸素欠陥を形成する。この方法によりコーディエライトハニカム構造体を製造する場合は、Si 源、Al 源、Mg 源の一部を、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの代わりにこれら元素より価数の小さな元素を含む化合物で置換したコーディエライト化原料を使用する。コーディエライトの構成元素の価数は、それぞれ、Si (4+)、Al (3+)、Mg (2+)であるので、このうち少なくとも1種類について、その一部を該元素より価数の小さな元素を含む化合物とす

ればよい。これら化合物は、酸化物、水酸化物、窒化物、ハロゲン化物等のいずれを用いてもよく、それ以外の Si 源、Al 源、Mg 源は、通常の原料を用いて、コーディエライト化原料を調製する。これを、同様の方法でハニカム状に成形、脱脂した後、焼成する。焼成雰囲気は、減圧雰囲気、還元雰囲気、大気雰囲気等の酸素含有雰囲気あるいは酸素非含有雰囲気のいずれの雰囲気としてもよい。コーディエライトの構成に必要な酸素は原料中に含まれ、また酸素欠陥は元素置換によるため、酸素濃度に影響されず、酸素濃度 0 ~ 1 0 0 % の範囲で酸素欠陥が形成される。

【 0 0 3 1 】

コーディエライトの構成元素は、Si (4+)、Al (3+)、Mg (2+) と正の電荷を有する。これらを価数の小さな元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が不足し、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有する O (2-) を放出する。このように、コーディエライトの構成元素を価数の小さな元素で置換することによっても、コーディエライト結晶格子に酸素欠陥が形成される。

【 0 0 3 2 】

④の方法では、コーディエライトの構成元素である Si、Al、Mg の少なくとも一部を、その元素より価数の大きい元素で置換することにより、格子欠陥を形成する。この方法によりコーディエライトハニカム構造体を製造する場合は、Si 源、Al 源、Mg 源の一部を、コーディエライトの構成元素である Si、Al、Mg の代わりにこれら元素より価数の大きな元素を含む化合物で置換したコーディエライト化原料を使用する。この場合も、Si、Al、Mg の少なくとも 1 種類について、その一部を該元素より価数の大きな元素を含む化合物とし、それ以外の Si 源、Al 源、Mg 源は、通常の原料を用いて、コーディエライト化原料を調製する。これを、同様の方法でハニカム状に成形、脱脂した後、焼成する。④の方法における焼成雰囲気は、大気雰囲気のように、酸素が十分に供給される雰囲気とする必要がある。なお、焼成雰囲気は、大気雰囲気である場合には、焼成中に脱脂が可能であるので、脱脂工程を省略することもできる。

【 0 0 3 3 】

逆に、コーディエライトの構成元素を価数の大きい元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が過剰となり、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有する O^{2-} を必要量取り込む。取り込まれた酸素が障害となって、コーディエライト結晶格子が整然と並ぶことができなくなり、格子欠陥が形成される。

【0034】

コーディエライト結晶格子に酸素欠陥が形成される場合、コーディエライトの単位結晶格子に含まれる酸素の量が、酸素欠陥を有しない単位結晶格子よりも少なくなる。また、酸素の抜けた部分がつぶれるように結晶格子が変形するため、コーディエライトの結晶軸の b_0 軸の格子定数が小さくなる。一方、コーディエライト結晶格子に格子欠陥が形成される場合、コーディエライトの単位結晶格子に含まれる酸素の量が、格子欠陥を有しない単位結晶格子よりも多くなり、 b_0 軸の格子定数が変化する。具体的には、酸素欠陥が形成されることにより、ハニカム構造体の酸素量が47重量%未満になると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は、17.2より少なくなり、コーディエライトの結晶軸の b_0 軸の格子定数は16.99より小さくなる。また、格子欠陥が形成されることにより、ハニカム構造体の酸素量が48重量%を越えると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は、17.6より多くなり、結晶軸の b_0 軸の格子定数は16.99より大きくまたは小さくなる。

【0035】

以上のように、本発明では、コーディエライト結晶格子に形成される酸素欠陥または格子欠陥によって、コーディエライトハニカム構造体に必要な量の触媒成分を担持させることが可能となる。なお、これら欠陥の大きさは数オングストローム以下と考えられるため、窒素分子を用いたBET法のような通常の比表面積の測定方法では、比表面積として測定できない。

【0036】

次に、(2)のアモルファス相と結晶相の少なくとも一方に多数の微細なクラックを有するコーディエライトハニカム構造体について説明する。この微細なクラックは、コーディエライトハニカム構造体に①熱衝撃を与える、または②衝撃

波を与える、ことによってアモルファス相または結晶相に形成されるもので、これにより形成される多数の細孔に触媒成分を担持できる。触媒成分を担持するには、クラックの幅が触媒成分イオンの直径と同程度以上、通常、0.1 nm以上で、深さが触媒成分イオンの直径の1/2以上、通常、0.05 nm以上であることが必要とされる。ハニカム構造体の強度を確保するためには、クラックは小さい方が好ましく、通常、幅が100 nm程度以下、好ましくは幅が10 nm程度ないしそれ以下とする。

【0037】

①の熱衝撃を与える方法としては、コーディエライトハニカム構造体を加熱した後、急冷する方法が用いられる。熱衝撃を与えるのは、コーディエライトハニカム構造体内に、コーディエライト結晶相およびアモルファス相が形成された後であればよく、通常の方法で、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、焼成して得られたコーディエライトハニカム構造体を、所定温度に再加熱し、次いで急冷する方法、あるいは、焼成して冷却する過程で、所定温度から急冷する方法のいずれを採用することもできる。熱衝撃によるクラックを発生させるには、通常、加熱温度と急冷後の温度の差（熱衝撃温度差）が約80℃以上であればよく、クラックの大きさは熱衝撃温度差が大きくなるのに伴い大きくなる。ただし、クラックが大きくなりすぎると、ハニカム構造体としての形状の維持が困難になるため、熱衝撃温度差は、通常、約900℃以下とするのがよい。

【0038】

コーディエライトハニカム構造体において、アモルファス相は結晶相の周りに層状に存在している。コーディエライトハニカム構造体を加熱した後、急冷することにより熱衝撃を与えると、アモルファス相と結晶相では熱膨張係数に差があるために、この熱膨張係数の差と熱衝撃の温度差に相当する熱応力が、アモルファス相と結晶相の界面付近に作用する。この熱応力にアモルファス相あるいは結晶相が耐えられなくなると、微細なクラックが発生する。また、微細なクラックの発生量は、コーディエライトハニカム構造体中に存在するアモルファス相の量により制御できる。微細なクラックは、アモルファス相と結晶相の境界付近に形

成されるため、アモルファス相が多くなれば、それに伴い、形成される微細なクラックも多くなる。

【0039】

コーディエライトハニカム構造体中に存在するアモルファス相は、コーディエライト原料中に微量に含まれるアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素が、ハニカム焼成時にフラックスの働きをしてアモルファス相を形成すると考えられる。そのため、アルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素を添加することによって、アモルファス相の量を増加させて熱衝撃を与えた時の微細なクラックの発生量を増加させることができる。また、この際のアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素の添加量によって、微細なクラックの量を制御することが可能となる。添加による効果を得るには、アルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素を、原料中に不純物として含まれる以上の量、通常、コーディエライトハニカム構造体中にアルカリ金属元素とアルカリ土類金属元素が、合計で、0.05重量%以上含有されるようにするとよい。なお、これらアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素は、コーディエライト化原料の調製時に、アルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素を含む化合物、例えば、酸化物、水酸化物、炭酸塩として添加することができる。

【0040】

熱衝撃の代わりに、②の衝撃波を与える方法によってもアモルファス相または結晶相に微細なクラックを形成することができる。この場合は、ハニカム構造体内の強度の低い部分が衝撃波のエネルギーに耐えられなくなったときに、微細なクラックが発生する。衝撃波を与える方法としては、超音波や振動等があり、微細なクラックの発生量は、衝撃波のエネルギー等により制御可能である。

【0041】

上記(1)のようにしてコーディエライト結晶格子に酸素欠陥や格子欠陥を形成したハニカム構造体に、さらに、(2)のようにしてアモルファス相および結晶相の少なくとも一方に多数の微細なクラックを形成することもできる。この場合は、上記(1)に示した方法で酸素欠陥や格子欠陥を有する、酸素量が4.7重量%未満または4.8重量%を越え、結晶軸の b_0 軸の格子定数が16.99より

大きくまたは小さいハニカム構造体を焼成した後、(2)に示した方法で熱衝撃または衝撃波を与えることにより、酸素欠陥と格子欠陥の少なくとも1種類と、多数の微細なクラックを有するコーディエライトハニカム構造体を得ることができ、必要量の触媒成分を担持するには、酸素欠陥や格子欠陥と微細なクラックが、合計で 1×10^7 個/L以上、好ましくは 1×10^8 個/L以上となっていればよい。②の衝撃波を与える方法によってもアモルファス相または結晶相に微細なクラックを形成することができる。

【0042】

(3)の液相法によりコーディエライト構成元素や不純物を溶出させて欠損を形成したコーディエライトハニカム構造体について説明する。この欠損は、コーディエライト結晶中のMg、Alといった金属元素、アモルファス相に含まれるアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素、またはアモルファス相自身が、高温高压水、超臨界流体、あるいはアルカリ溶液等の溶液に溶出することによって形成されるもので、これら元素等の欠損により形成される細孔に触媒成分を担持できる。

【0043】

コーディエライトハニカム構造体は、通常の方法で、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、大気中で焼成することにより得られ、このコーディエライトハニカム構造体を、高温高压水、超臨界流体、あるいはアルカリ溶液に浸漬する。これにより、コーディエライト結晶中のMg、Alといった金属元素、アモルファス相に含まれるアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素、またはアモルファス相自身がこれら溶液に溶出して細孔が形成される。細孔の大きさは、溶液の温度、圧力、溶媒等により制御可能で、具体的には、10MPa、300℃の高温高压水、CO₂等の超臨界流体、水酸化ナトリウム溶液等のアルカリ溶液といった溶液が用いられる。また、上述したように、コーディエライト化原料にアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素を添加することにより、形成されるアモルファス相を調整することができるため、これらの添加量を調整することによっても、細孔の制御が可能である。

【0044】

(4) の気相法により化学的ないし物理的に欠損を形成したコーディエライトハニカム構造体について説明する。コーディエライトハニカム構造体をドライエッチングあるいはスパッタエッチングすることにより細孔が形成される。ドライエッチングの場合、反応ガスを高周波等により放電させて、反応ガスを励起状態にする。この反応ガスとコーディエライト構成元素の Si、Al、Mg とが反応すると揮発性物質を形成し、この物質が揮発して排気されることにより、コーディエライトがエッチングされる。このように、コーディエライトが化学的にエッチングされた欠損部分が細孔となり、触媒担持が可能となる。反応ガスとしては CF_4 等が用いられ、これがコーディエライト構成元素と反応して SiF_4 等の揮発性物質が形成される。ドライエッチングの程度は、エッチング時間、反応ガス種類、供給エネルギー等により制御できる。

【0045】

スパッタエッチングの場合、高周波等で励起した Ar 等のプラズマ内にコーディエライトハニカム構造体をおくと、Ar イオン等がコーディエライト表面に衝突し、コーディエライト構成元素の単原子あるいは複数個の原子の塊が吹き飛ばされて、コーディエライトがエッチングされる。このように、コーディエライトが物理的にエッチングされた欠損部分が細孔となり、触媒担持が可能となる。スパッタエッチングの程度は、エッチング時間、励起ガス種類、供給エネルギー等により制御できる。

【0046】

次に、(5) の酸素吸蔵能を有する物質を含有させたコーディエライトハニカム構造体について説明する。酸素吸蔵能を有する物質、例えば CeO_2 は、雰囲気中の酸素濃度の変化に伴い、下記式 (4)

【0047】

【数4】



で表される可逆反応により酸素の出し入れをする。つまり、雰囲気中の酸素濃度が

高い場合にはCeの価数が4+であるが、酸素濃度が低下すると価数が3+となり、価数の変化により電気的中性が崩れるため、酸素を放出または吸収することにより電気的中性を維持する。このような酸素吸蔵能を有する物質は、従来は三元触媒における助触媒として用いられ、排ガス中の酸素濃度の変動に応じて酸素を出し入れして空燃比を理論空燃比近傍に調整する作用を有している。

【0048】

このように複数の価数を取り得るCeをコーディエライトの構成元素と置換する形でコーディエライトハニカム構造体に含有させると、上記(1)の場合と同様に価数の変化を補うために酸素の過不足が生じて、コーディエライトの結晶格子に酸素欠陥または格子欠陥が形成される。この酸素欠陥または格子欠陥が細孔となり、触媒担持が可能となると同時に、コーディエライトハニカム構造体に酸素吸蔵能を付与することができる。すなわち、 γ -アルミナをコートすることなく触媒を直接担持でき、しかも、酸素吸蔵能を有する助触媒を別途担持することなく酸素吸蔵能を発現できる。酸素吸蔵能を持たせるには、コーディエライトハニカム構造体中の CeO_2 含有量を0.01重量%以上とすることが望ましい。

【0049】

CeO_2 を含有するコーディエライトハニカム構造体を得るには、Ceをコーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgのうち、少なくとも1種類の一部と置換させる。置換方法は、上記(1)の場合と同様で、Si源、Al源、Mg源の一部を、Si、Al、Mgの代わりにCeを含む化合物で置換したコーディエライト化原料を用いればよい。大気雰囲気では、通常、Ceの価数は4+であるので、これより価数の小さいMg(2+)、Al(3+)と置換した場合に、上記(1)の④と同様にして格子欠陥が形成されるのはもちろん、Si(4+)と置換しても、通常Ceの一部は価数が3+となっているため、酸素欠陥による細孔が形成される。

【0050】

このように置換元素としてCeを用いることで、触媒担持能および酸素吸蔵能を有するコーディエライトハニカム構造体を得ることができる。助触媒としての CeO_2 を担体に担持させた場合には、 CeO_2 が熱劣化により粒成長して酸素

吸蔵能を低下させるおそれがあるが、 CeO_2 をコーディエライト構造中に含有させた場合には粒成長が起こらないので、酸素吸蔵能が低下することもない。また、コーディエライトハニカム構造体を焼成した後、上記(2)で示したようにして熱衝撃または衝撃波を与えることによって、微細なクラックを発生させてもよい。これにより、形成される細孔の数が増加し、触媒担持能の向上させることができる。あるいは、上記(1)で示した方法と組み合わせて、 Ce 以外の置換元素を用いたり、焼成雰囲気を調整して、形成される酸素欠陥または格子欠陥の数を調整することもできる。

【0051】

なお、上記(1)～(4)の方法で触媒担持能を持たせたコーディエライトハニカム構造体に、 CeO_2 等の酸素吸蔵能を有する助触媒を担持させて酸素吸蔵能を付与することもできる。この場合、 γ -アルミナをコートすることなく、コーディエライトハニカム構造体が有する細孔を利用して助触媒を担持できるので、触媒担持能に加えて酸素吸蔵能を有するコーディエライトハニカム構造体を容易に得ることができる。酸素吸蔵能を有する助触媒を担持させる場合、イオンや錯体のような助触媒の前段階物質を担持させて熱処理することによって担持してもよい。

【0052】

以上の各方法により製作した触媒担持能を有するコーディエライトハニカム構造体は、内燃機関の排ガス浄化用触媒等に用いられるセラミック担体として好適に使用される。このセラミック担体は、コーディエライトハニカム構造体が有する細孔に、 γ -アルミナのコートなしに、 0.1 g/L 以上の触媒成分を担持することができ、これにより、低熱容量、高耐熱衝撃性、低圧損なセラミック触媒体を得られる。触媒成分としては、触媒能を有する金属、および触媒能を有する金属の酸化物の少なくとも1種類を用いる。触媒能を有する金属としては、 Pt 、 Pd 、 Rh 等の貴金属が、触媒能を有する金属の酸化物としては、 V 、 Nb 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Sn 、 Pb 等の金属のうち少なくとも1つ以上の金属を含む酸化物が使用される。

【0053】

触媒成分を担持する方法としては、触媒成分を溶媒に溶解して、コーディエライトハニカム構造体に含浸させ、欠陥やクラック等の細孔内に触媒成分を担持させる液相法その他、CVD法、PVD法等の気相法、超臨界流体を使用する方法等がある。本発明では、コーディエライトハニカム構造体に形成される欠陥やクラック等の細孔が微細であるため、気相法や超臨界流体を使用する方法のように微細な細孔の内部まで入り込みやすい媒体を用いる方法がより望ましい。液相法では、溶媒として水を用いることもできるが、水よりも表面張力の小さな溶媒、例えばメタノール等のアルコール系溶媒を用いることが好ましい。水よりも表面張力の小さな溶媒を用いることで、細孔内に十分浸透させることができる。この際、振動を与えながらあるいは真空脱泡しながら浸漬させると、溶媒が細孔内に入り込みやすくなる。また、触媒成分を同一組成または異なる組成で複数回に分けて、必要な量となるまで担持させるとよい。これらの方法により、細孔をより効果的に活用して、0.5 g/L以上の触媒成分を担持することが可能である。

【0054】

このようにして得られる本発明のセラミック触媒体は、セラミック担体表面に γ -アルミナのコート層を形成することなしに、必要量の触媒成分が直接、かつ狭い間隔で担持される、浄化性能に優れたセラミック触媒体となる。具体的には、触媒成分を担持した触媒体中の、触媒成分となる金属元素の含有量が0.01重量%以上となるまで担持可能であり、かつセラミック担体表面上に担持されている触媒成分粒子（触媒成分イオンや触媒金属の粒子等）間の平均間隔は0.1～100 nmと狭い。これは、同じ触媒担持量であれば、触媒成分粒子の大きさがより小さくなり、数はより多くなることを示し、セラミック担体全面に高密度で分布して触媒性能を効果的に発揮できる。

【0055】

さらに、本発明では、触媒能を有する金属をコーディエライトハニカム構造体の構成元素と置換することによって、触媒成分を含有するセラミック触媒体を得ることができる。この場合には、Si源、Al源、Mg源の一部を、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの代わりに触媒能を有する金属、好適にはPt、Pd、Rh等の貴金属を含む化合物で置換したコーディエライト化原

料を用い、該コーディエライト化原料を、上記(1)に示したのと同様の方法で、成形、脱脂した後、焼成することによってセラミック触媒体を得る。焼成雰囲気は、真空度が4000Pa以下の減圧雰囲気、水素等の還元ガス雰囲気、酸素含有または酸素非含有雰囲気とする。また、触媒能を有する金属に加えて、Ce等の酸素吸蔵能を有する金属を置換金属として用いれば、触媒成分と同時に、酸素吸蔵能を有する助触媒を担持することができる。

【0056】

【実施例】

(実施例1、比較例1)

コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナ、および水酸化アルミニウムの各粉末を使用し、これら出発原料をコーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この原料に、バインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加し、混練して粘土状としたものを、押し出し成形機を用いて、セル壁厚100 μm 、セル密度400cps (1平方インチ当たりのセル個数)、直径50mmのハニカム形状に成形した。このハニカム構造体を大気雰囲気で800℃まで加熱して脱脂した後、真空度 $6.7 \times 10^{-4} \text{Pa}$ ($5 \times 10^{-6} \text{Torr}$)まで減圧して、1390℃で2時間保持することにより焼成した(実施例1)。

【0057】

得られたハニカム構造体の酸素量、コーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数、コーディエライト結晶の結晶軸の b_0 軸の格子定数、Pt担持量、ハニカム構造体の流路方向の熱膨張係数、および流路方向の圧壊強度を測定して、結果を表1に記した。ここで、ハニカム構造体の酸素量は、酸素・窒素同時分析装置で測定し、コーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数は、ハニカム構造体の酸素量から計算により求めた。コーディエライト結晶の結晶軸の b_0 軸の格子定数は、X線回折の粉末法でのコーディエライト(020)面の回折ピーク位置から求めた。この際、回折ピーク位置の補正のため Mn_2O_3 を測定サンプルに添加し、 Mn_2O_3 (112+面)を基準とした。

【0058】

Pt担持量は、Ptを担持させたハニカム構造体を粉碎して蛍光X線装置で測定した。この際、Ptを担持させるための溶媒として、水またはエタノールを用い、塩化白金酸を水とエタノールにそれぞれ0.1mol/Lの濃度で溶解した溶液に、ハニカム構造体を含浸、乾燥させた後、大気雰囲気中で800℃、2時間の熱処理を行って、Ptを担持させた。また、熱膨張係数の測定は押棒式熱膨張計法で行い、25℃から800℃の間の平均の熱膨張係数で評価した。ハニカム構造体の流路方向の圧壊強度は、直径1インチで長さ1インチの円柱を切り出し、流路方向に荷重を加えて破壊された時点の圧力を圧壊強度とした。

【0059】

次に、比較のため、大気雰囲気中で1390℃で2時間保持することにより焼成を行った以外は同様の方法でコーディエライトハニカム構造体を得た（比較例1）。このハニカム構造体についても同様の評価を行い、結果を表1に併記した。表1に明らかなように、減圧雰囲気で焼成した実施例1では、比較例1に比べて、ハニカム構造体の酸素量およびコーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数が減少し、コーディエライト結晶の結晶軸の b_0 軸の格子定数は小さくなっている。これにより、コーディエライト結晶から酸素が抜け出し、酸素欠陥が形成されていることがわかる。

【0060】

【表 1】

サンプル	焼成雰囲気	酸素量 (wt%)	酸素数	格子定数 b_0 (Å)	Pt 担持量 (g/L)		熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	圧壊強度 (MPa)
					水溶液	エタノール溶液		
比較例 1	大気雰囲気	47.0	17.2	16.99	0	0	0.47	18.0
実施例 1	減圧雰囲気 $6.7 \times 10^{-4} \text{Pa}$	45.0	16.5	16.96	1.00	13.79	0.92	11.9
実施例 2	水素雰囲気	42.5	15.5	16.94	1.14	14.81	0.99	10.2

【0061】

また、Pt 担持量は、比較例 1 では溶媒に水、エタノールのいずれを用いた場合も、定量できないほど微量にしか Pt を担持できなかったが、実施例 1 では、

溶媒が水の場合で 1.00 g/L 、溶媒がエタノールの場合は 13.79 g/L の Pt を担持することができた。これはハニカム構造体中の酸素欠陥が微小であるために、水のように表面張力が高い溶媒を用いると酸素欠陥近傍に Pt 溶液が接近しにくく、酸素欠陥中に Pt イオンが取り込まれにくいためと考えられる。また、実施例 1 の熱膨張係数は $0.92 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ と触媒担体に必要とされる $1.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下を満足し、流路方向の圧壊強度は、 11.92 MPa と触媒コンバータへの組付け荷重に耐えるのに必要とされる流路方向の圧壊強度 10 MPa を越えている。

【0062】

ここで、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて実施例 1 で形成されたハニカム構造体中の酸素欠陥を観察したところ、酸素欠陥の細孔としての大きさ (直径) は、およそ 0.4 nm であった。これは担持する Pt イオン (0.1 nm 程度) の約 4 倍であるので、上記方法による担持時に Pt イオンを十分保持できる大きさである。

【0063】

また、実施例 1 で形成されたハニカム構造体中の酸素欠陥の量は、次のようにして算出される。実施例 1 で形成された酸素欠陥の数は、通常の製造方法により製作された比較例 1 の酸素量と実施例 1 の酸素量の差に相当する分となるので、これに基づいて算出することができる。酸素数の差は 2.0 重量%で、これはコーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数として 0.7 個分に相当する。コーディエライトハニカム構造体中に含まれるコーディエライト単位結晶格子数は、 2.36×10^{23} 個/L であるので、酸素欠陥の数は、次式に示すように、 1.65×10^{23} 個/L になる。

$$0.7 \times 2.36 \times 10^{23} = 1.65 \times 10^{23} \text{ 個/L}$$

これは、上述した触媒成分の担持に必要な細孔の数である 1×10^{16} 個/L (好ましくは 1×10^{17} 個/L) をはるかに越える数である。

【0064】

これに対し、比較例 1 のコーディエライトハニカム構造体には、数百 nm 程度のマイクロクラックと呼ばれる亀裂が多数存在している。しかし、上述したよう

に、比較例1のコーディエライトハニカム構造体のPt担持量は定量できない程度微量であった。これは、マイクロクラックが担持するPtイオンの数千倍の幅を有しているため、Pt担持時にPtイオンを保持することができないために、Pt担持量が小さくなったものと考えられる。

【0065】

(実施例2)

実施例1と同様の方法でコーディエライト化原料をハニカム形状に成形し、脱脂を行った後、還元ガスである水素雰囲気中において、1390℃で2時間保持することにより焼成した。得られたハニカム構造体の評価を同様に行い、結果を表1に併記した。

【0066】

表1に明らかなように、還元雰囲気中で焼成することにより、比較例1に比べて、ハニカム構造体の酸素量およびコーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数が減少し、コーディエライト結晶の b_0 軸の格子定数は小さくなっており、酸素欠陥が形成されていることがわかる。このコーディエライトハニカム構造体にPtを担持させたところ、溶媒が水の場合で1.14 g/L、溶媒がエタノールの場合は14.81 g/LのPtを担持することができた。また、熱膨張係数は $0.99 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は10.2 MPaで、ともに目標値を満足している。

【0067】

また、実施例2で形成された酸素欠陥の数を、同様にして算出した。実施例2で形成されたハニカム構造体中の酸素欠陥の数は、比較例1の酸素量と実施例2の酸素量の差に相当する。酸素数の差は4.5重量%で、これはコーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数として1.7個分に相当する。コーディエライトハニカム構造体中に含まれるコーディエライト単位結晶格子数は、 2.36×10^{23} 個/Lであるので、酸素欠陥の数は、次式に示すように、 4.01×10^{23} 個/Lになる。

$$1.7 \times 2.36 \times 10^{23} = 4.01 \times 10^{23} \text{ 個/L}$$

このように、本発明によれば、触媒成分の担持に適当な大きさの細孔を、触媒

成分の担持に十分な数形成したコーディエライトハニカム構造体を得ることができる。

【0068】

(実施例3～5、比較例2～7)

コーディエライト化原料のうち、Si源の10%を酸素を含まない Si_3N_4 とし、その他のSi源、Al源、Mg源としてタルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用して、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この原料を、実施例1と同様の方法で、ハニカム形状に成形し、脱脂した後、酸素濃度1%とした雰囲気で、1390℃で2時間保持することにより焼成した(実施例3)。また、コーディエライト化原料として、Al源の10%を酸素を含まない AlF_3 とし、さらにタルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用して同様の方法で焼成したもの(実施例4)、コーディエライト化原料として、Mg源の10%を酸素を含まない MgCl_2 とし、さらにタルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用して同様の方法で焼成したもの(実施例5)を製作し、得られたハニカム構造体の各特性を同様の方法で評価した。結果を表2に示す。

【0069】

【表 2】

サンプル	置換原料	焼成雰囲気	酸素量 (wt%)	酸素数	格子定数 b_0 (Å)	Pt 担持量 (g/L)		熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	圧壊強度 (MPa)
						水溶液	エタノール溶液		
実施例 3	Si ₃ N ₄	酸素濃度:1%	46.0	16.8	16.98	0.35	3.04	0.89	13.3
実施例 4	AlF ₃	酸素濃度:1%	46.0	16.8	16.98	0.24	3.44	0.94	14.3
実施例 5	MgCl ₂	酸素濃度:1%	46.5	17.0	16.98	0.21	2.88	0.91	12.8
比較例 2	Si ₃ N ₄	酸素濃度:3%	47.5	17.4	16.99	0	0	0.39	17.9
比較例 3	AlF ₃	酸素濃度:3%	47.0	17.2	16.99	0	0	0.86	17.6
比較例 4	MgCl ₂	酸素濃度:3%	48.0	17.6	16.99	0	0	0.83	17.5
比較例 5	Si ₃ N ₄	酸素濃度:12%	47.0	17.2	16.99	0	0	0.32	18.1
比較例 6	AlF ₃	酸素濃度:12%	47.5	17.4	16.99	0	0	0.80	18.3
比較例 7	MgCl ₂	酸素濃度:12%	47.5	17.4	16.99	0	0	0.75	17.8
実施例 6	Si ₃ N ₄	減圧雰囲気 6.7 $\times 10^{-4}$ Pa	46.0	16.8	16.96	1.80	5.56	0.85	11.0
実施例 7	AlF ₃	減圧雰囲気 6.7 $\times 10^{-4}$ Pa	45.5	16.6	16.93	3.10	14.62	0.97	15.1
実施例 8	MgCl ₂	減圧雰囲気 6.7 $\times 10^{-4}$ Pa	46.5	17.0	16.96	1.03	7.94	0.97	12.2
実施例 9	AlF ₃	水素雰囲気	43.0	15.7	16.94	1.01	12.14	0.96	10.9
実施例 10	MgCl ₂	水素雰囲気	44.5	16.3	16.96	1.26	10.91	0.98	10.7

【0070】

また、比較のため、上記実施例 3～5 と同じコーディエライト化原料を用いてハニカム成形体を製作し、それぞれ酸素濃度 3%、12% の雰囲気中で焼成した（比較例 2～7）。得られたハニカム構造体の各特性を同様の方法で評価し、結果

を表2に併記した。

【0071】

表2に明らかなように、酸素濃度1%で焼成した実施例3～5では、比較例2～7に比べて、ハニカム構造体の酸素量およびコーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数が減少し、コーディエライト結晶の b_0 軸の格子定数が小さくなって、酸素欠陥が形成されていることがわかる。これにPtを担持させたところ、溶媒が水の場合で0.21～0.35 g/L、溶媒がエタノールの場合は2.88～3.44 g/LのPtを担持することができた。また、熱膨張係数は0.89～0.94×10⁻⁶/℃、流路方向の圧壊強度は12.8～14.3 MPaで、ともに目標値を満足している。

【0072】

(実施例6～10)

上記実施例3～5と同じコーディエライト化原料を使用し、焼成雰囲気として低酸素濃度雰囲気とする代わりに、真空度6.7×10⁻⁴ Pa (5×10⁻⁶ Torr)の減圧雰囲気とした以外は同様の方法で、それぞれハニカム構造体を製作した(実施例6～8)。また、上記実施例4と同じコーディエライト化原料を使用し、あるいは、上記実施例5と同じコーディエライト化原料を使用し、焼成雰囲気を還元ガスである水素雰囲気として、同様の方法で焼成したものをそれぞれ製作した(実施例9、10)。得られたハニカム構造体の各特性を同様の方法で評価し、結果を表2に併記した。

【0073】

これら実施例6～10においても、比較例2～7に比べて、ハニカム構造体の酸素量およびコーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数の減少、コーディエライト結晶の b_0 軸の格子定数の減少が見られ、酸素欠陥が形成されていることがわかる。また、Ptの担持量は溶媒が水の場合で1.01～3.10 g/L、溶媒がエタノールの場合は5.56～14.62 g/Lであり、熱膨張係数は0.85～0.98×10⁻⁶/℃、流路方向の圧壊強度は10.7～15.1 MPaで、ともに目標値を満足している。

【0074】

(実施例 11～18)

コーディエライト化原料として、Si 源の 10% を Si より価数の小さい元素の酸化物である、 Fe_2O_3 または Ga_2O_3 とし、さらにタルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用して、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この原料を、実施例 1 と同様の方法で、ハニカム形状に成形し、脱脂した後、大気雰囲気中、 1390°C で 2 時間保持することにより焼成した（実施例 11、12）。得られたハニカム構造体の各特性を同様の方法で評価し、結果を表 3 に記した。

【0075】

【表3】

サンプル	置換原料	焼成雰囲気	酸素量 (wt%)	酸素数	格子定数 b_0 (Å)	Pt担持量 (g/L)		熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	圧壊強度 (MPa)	備考
						水溶液	15% H_2SO_4 溶液			
実施例 11	Fe_2O_3	大気雰囲気	46.5	17.0	16.98	0.23	2.62	0.86	12.5	SiをFeで置換
実施例 12	Ga_2O_3	大気雰囲気	45.5	16.6	16.98	0.15	5.31	0.89	16.7	SiをGaで置換
実施例 13	GeO_2	大気雰囲気	48.5	17.7	17.01	1.24	1.80	0.74	14.1	AlをGeで置換
実施例 14	MoO_3	大気雰囲気	48.5	17.7	16.98	0.69	0.67	0.80	11.9	AlをMoで置換
実施例 15	Fe_2O_3	大気雰囲気	49.5	18.1	16.96	0.28	3.96	0.68	13.3	MgをFeで置換
実施例 16	Ga_2O_3	大気雰囲気	49.0	17.9	17.01	0.41	0.71	0.62	14.8	MgをGaで置換
実施例 17	GeO_2	大気雰囲気	48.5	17.7	17.02	0.90	2.04	0.57	12.2	MgをGeで置換
実施例 18	MoO_3	大気雰囲気	52.0	19.0	17.01	0.27	1.25	0.95	10.8	MgをMoで置換
実施例 19	Fe_2O_3	減圧雰囲気 $6.7 \times 10^{-4} \text{Pa}$	45.0	16.5	16.96	0.48	2.77	0.91	10.5	SiをFeで置換
実施例 20	Ga_2O_3	減圧雰囲気 $6.7 \times 10^{-4} \text{Pa}$	44.5	16.3	16.96	0.25	6.29	0.93	11.0	SiをGaで置換
実施例 21	Fe_2O_3	水素雰囲気	44.0	16.1	16.94	0.68	10.15	0.98	10.0	SiをFeで置換
実施例 22	Ga_2O_3	水素雰囲気	43.0	15.7	16.94	0.56	8.69	0.95	10.6	SiをGaで置換
実施例 23	Fe_2O_3	窒素雰囲気 ($\text{O}_2:0\%$)	46.5	17.0	16.98	0.25	3.01	0.85	12.4	SiをFeで置換
実施例 24	Ga_2O_3	酸素雰囲気 ($\text{O}_2:100\%$)	45.5	16.6	16.98	0.20	4.98	0.90	16.6	SiをGaで置換

【0076】

また、コーディエライト化原料として、Al源の10%をAlより価数の大きい元素の酸化物である、 GeO_2 または MoO_3 とし、さらにタルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用して、コーディエライトの理論組成点付

近となるように調合したもの（実施例 13、14）、Mg 源の 10% を Mg より価数の大きい元素の酸化物である、 Fe_2O_3 、 Ga_2O_3 、 GeO_2 、 MoO_3 とし、さらにタルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用して、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合したもの（実施例 15～18）についても、実施例 11 と同様の方法で成形、脱脂、焼成を行ってコーディエライトハニカム構造体を製作した。得られたハニカム構造体の各特性を同様の方法で評価し、結果を表 3 に併記した。

【0077】

実施例 11、12 では、コーディエライトの構成元素である Si を価数の小さな元素で置換しているため、比較例 1 よりハニカム構造体の酸素量およびコーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数が減少し、コーディエライト結晶の b_0 軸の格子定数が小さくなって、酸素欠陥が形成されていることがわかる。また、Pt 担持量は、溶媒が水の場合で 0.15～0.23 g/L、溶媒がエタノールの場合は 2.62～5.31 g/L の Pt を担持することができ、熱膨張係数は $0.86 \sim 0.89 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は 12.5～16.7 MPa で、ともに目標値を満足している。

【0078】

実施例 13～18 では、コーディエライトの構成元素である Al、Mg を価数の大きな元素で置換しているため、比較例 1 よりハニカム構造体の酸素量およびコーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数が増加するとともに、コーディエライト結晶の b_0 軸の格子定数が変化しており、格子欠陥が形成されていることがわかる。このハニカム構造体の Pt 担持量は、溶媒が水の場合で 0.27～1.24 g/L、溶媒がエタノールの場合は 0.67～3.96 g/L であり、結晶格子中に格子欠陥が形成されることによっても、Pt を担持量を増大可能であることがわかる。また、熱膨張係数は $0.57 \sim 0.95 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は 10.8～14.8 MPa で、ともに目標値を満足している。

【0079】

（実施例 19～22）

実施例 11、12 と同じコーディエライト化原料を使用し、焼成雰囲気を大気

雰囲気とする代わりに、真空度 $6.7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ($5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$) の減圧雰囲気とした以外は同様の方法で、それぞれハニカム構造体を製作した（実施例 19、20）。また、実施例 11、12 と同じコーディエライト化原料を使用し、焼成雰囲気を還元ガスである水素雰囲気とした場合についても、同様にしてハニカム構造体を製作した（実施例 21、22）。得られたハニカム構造体の各特性を同様の方法で評価し、結果を表 3 に併記した。

【0080】

実施例 19～22 では、コーディエライトの構成元素である Si を価数の小さな元素で置換しているため、比較例 1 よりハニカム構造体の酸素量およびコーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数が減少し、コーディエライト結晶の b_0 軸の格子定数が小さくなって、酸素欠陥が形成されていることがわかる。このハニカム構造体の Pt 担持量は、溶媒が水の場合で $0.25 \sim 0.68 \text{ g/L}$ 、溶媒がエタノールの場合は $2.77 \sim 10.15 \text{ g/L}$ であった。また、熱膨張係数は $0.91 \sim 0.98 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は $10.0 \sim 11.0 \text{ MPa}$ で、ともに目標値を満足している。

【0081】

（実施例 23、24）

実施例 11 と同じコーディエライト化原料を使用し、焼成雰囲気を大気雰囲気とする代わりに窒素雰囲気（酸素濃度：0%）とした以外は同様の方法でハニカム構造体を製作した（実施例 23）。また、実施例 12 と同じコーディエライト化原料を使用し、焼成雰囲気を大気雰囲気とする代わりに酸素雰囲気（酸素濃度：100%）とした以外は同様の方法でハニカム構造体を製作した（実施例 24）。得られたハニカム構造体の各特性を同様の方法で評価し、結果を表 3 に併記した。

【0082】

実施例 23、24 では、コーディエライトの構成元素である Si を価数の小さな元素で置換しているため、比較例 1 よりハニカム構造体の酸素量およびコーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数が減少し、コーディエライト結晶の b_0 軸の格子定数が小さくなって、酸素欠陥が形成されていることがわかる。こ

で、実施例 23、24 を比較すると、焼成雰囲気酸素濃度が異なるにもかかわらず、これらの特性には大きな違いはない。このことから、焼成雰囲気酸素濃度は、これら特性には影響を与えないことがわかる。このハニカム構造体の Pt 担持量は、溶媒が水の場合で 0.20~0.25 g/L、溶媒がエタノールの場合 3.01~4.98 g/L であった。また、熱膨張係数は 0.85~0.90 $\times 10^{-6}$ / $^{\circ}\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は 12.4~16.6 MPa で、ともに目標値を満足している。

【0083】

(実施例 28~36)

コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用して、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この原料に、実施例 1 と同様の方法で、バインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加し、ハニカム形状に成形した後、大気雰囲気中、1390 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間保持することにより焼成した。得られたコーディエライトハニカム構造体を室温まで冷却した後、熱衝撃温度差+水温の温度まで再加熱して水中に投入することにより熱衝撃を与えた。熱衝撃温度差は表 4 に示すように 150~900 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で変化させた(実施例 25~30)。また、コーディエライトハニカム構造体を焼成した後の冷却過程において、熱衝撃温度差+室温の温度まで冷却されたところでハニカム構造体の流路方向に空気を吹き付けることにより熱衝撃を与えた。熱衝撃温度差は表 4 に示すように 150~900 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で変化させた(実施例 31~36)。

【0084】

【表4】

サンプル	熱衝撃温度差 (°C)	Pt 担持量 (g/L)		熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	圧壊強度 (MPa)	備考
		水溶液	エタノール溶液			
実施例 25	150	1.35	3.43	0.29	16.8	再加熱
実施例 26	300	1.57	4.22	0.29	15.9	再加熱
実施例 27	450	0.88	3.18	0.32	15.1	再加熱
実施例 28	600	0.90	4.26	0.37	14.2	再加熱
実施例 29	750	1.44	4.61	0.37	13.6	再加熱
実施例 30	900	1.06	4.77	0.36	13.0	再加熱
実施例 31	150	0.98	3.33	0.29	17.0	冷却過程
実施例 32	300	1.64	4.13	0.28	16.1	冷却過程
実施例 33	450	1.33	3.76	0.34	15.3	冷却過程
実施例 34	600	1.20	4.01	0.38	14.8	冷却過程
実施例 35	750	1.03	4.35	0.37	14.0	冷却過程
実施例 36	900	1.10	4.44	0.39	13.2	冷却過程

【0085】

この熱衝撃を与えたハニカム構造体をTEM（透過型電子顕微鏡）で観察したところ、コーディエライト結晶層とアモルファス層の境界部において、幅10nm以下の微細なクラックが多数形成されているのが確認された。さらに、得られたハニカム構造体の、Pt担持量、熱膨張係数、流路方向の圧壊強度を同様の方法で評価し、結果を表4に併記した。表4に明らかなように、Pt担持量は、溶媒が水の場合で0.88～1.64g/L、溶媒がエタノールの場合は3.18

～4.77 g/Lであり、微細なクラックの形成が、Ptの担持を可能にしていることがわかる。また、熱膨張係数は $0.28 \sim 0.39 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は13.0～17.0 MPaで、ともに目標値を満足している。

【0086】

(実施例37～39)

コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用し、Si源の10%をSiより価数の小さい元素の酸化物である Ga_2O_3 として、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この原料に、実施例1と同様の方法で、バインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加し、ハニカム形状に成形した後、大気雰囲気中、1390℃で2時間保持することにより焼成した。得られたコーディエライトハニカム構造体を室温まで冷却し、320℃まで再加熱した後、水(温度:20℃)中に投入して急冷させることにより熱衝撃を与えた(実施例37)。このコーディエライトハニカム構造体にCVD法によりPtを担持した。まず、キャリアガス(N_2 :20 L/min)を流しながら、白金アセチルアセトナートを180℃で加熱昇華させることにより、ハニカム構造体に1時間吸着させ、大気雰囲気中、800℃で2時間の熱処理を行った後、Pt担持量を測定したところ、Pt担持量は1.22 g/Lであった。

【0087】

また、コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用し、Al源の10%をSiより価数の大きい元素の酸化物である GeO_2 として、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この原料に、実施例1と同様の方法で、バインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加し、ハニカム形状に成形して、加熱、脱脂を行った後、大気雰囲気中、1390℃で2時間保持することにより焼成した。得られたコーディエライトハニカム構造体を室温まで冷却する過程において、320℃になった時点で水(温度:20℃)中に投入して急冷させた。このコーディエライトハニカム構造体にPVD法(スパッタリング)を用いて(実施例38)、または超臨界流体を用いて(実施例39)、Ptを担持した。実施例26では、ターゲットにPt、ス

パッタガスにArを用い、反応室圧力を1.3Pa、周波数を13.56MHz、供給電極を100Wとして、10分間スパッタリングを行った。また、実施例27では、超臨界流体としてCO₂を用い、5分間浸漬することにより、Ptを担持させた。これら各実施例につき、Pt担持量を測定したところ、実施例38は1.01g/L、実施例39は1.55g/Lであった。

【0088】

実施例37～39のハニカム構造体の特性を同様の方法で評価した結果を表5に示す。表5の酸素量、酸素数、格子定数から実施例37では酸素欠陥が、実施例38、39は格子欠陥が形成されていることがわかる。また、これら各実施例につき、ハニカム構造体のコーディエライト結晶層とアモルファス層の境界付近をTEMで観察したところ、いずれも幅数nm以下の微細なクラックが多数形成されているのが確認された。以上より、コーディエライトの構成元素を価数の異なる元素で置換し、かつ熱衝撃を与えることで、酸素欠陥または格子欠陥による細孔と微細なクラックによる細孔の両方が形成される。また、これら各実施例の熱膨張係数は0.59～0.75×10⁻⁶/℃、流路方向の圧壊強度は10.1～10.6MPaで、ともに目標値を満足している。

【0089】

【表5】

サンプル	特定原料	焼成雰囲気	酸素量 (wt%)	酸素数	格子定数 b_0 (Å)	熱衝撃温度差 (°C)	Pt担持量 (g/L)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	圧壊強度 (MPa)	備考
実施例37	Ga_2O_3	大気雰囲気	45.5	16.6	18.98	300	1.22	0.75	10.6	SiをGaで置換 再加熱で熱衝撃
実施例38	GeO_2	大気雰囲気	48.5	17.7	17.01	300	1.01	0.61	10.4	AlをGeで置換 冷却過程で熱衝撃
実施例39	GeO_2	大気雰囲気	48.5	17.7	17.01	300	1.55	0.59	10.1	AlをGeで置換 冷却過程で熱衝撃

【0090】

(実施例40～42)

コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用して、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。このコーディエライト化原料に対して、アルカリ金属元素の化合物として Na_2CO_3 を0.05重量%添加し、さらに、実施例1と同様にバインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加してハニカム形状に成形し、加熱、脱脂を行った後、大気雰囲気中、1390℃で2時間保持することにより焼成した。次いで、コーディエライトハニカム構造体を冷却する過程において、320℃になった時点で水（温度：20℃）中に投入し、急冷させることにより熱衝撃を与えた（実施例40）。また、焼成雰囲気を、真空度4000MPaの減圧雰囲気（実施例41）あるいは還元雰囲気である水素雰囲気（実施例41）とした以外は、実施例40と同様にして焼成したコーディエライトハニカム構造体を、室温まで冷却した後、325℃まで再加熱し、エアー（温度：25℃）を吹き付けることによって熱衝撃を与えた。得られたハニカム構造体の熱膨張係数と流路方向の圧壊強度を評価し、結果を表6に示した。

【0091】

【表6】

サンプル	熱衝撃温度差 (°C)	触媒担持量 (g/L)		熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	圧壊強度 (MPa)	備考
		Pt	Rh			
実施例40	300	1.2	0.2	0.42	12.1	Na ₂ CO ₃ : 0.5wt%添加 大気雰囲気焼成 冷却過程
実施例41	300	1.3	0.3	0.58	11.3	Na ₂ CO ₃ : 0.5wt%添加 減圧雰囲気焼成 再加熱
実施例42	300	1.1	0.2	0.52	10.8	Na ₂ CO ₃ : 0.5wt%添加 還元雰囲気焼成 再加熱
実施例43	—	1.9	0.2	0.38	10.6	大気雰囲気焼成 超音波照射

【0092】

得られたハニカム構造体のコーディエライト結晶層とアモルファス層の境界付

近をTEMで観察したところ、いずれも幅数nm以下の微細なクラックが多数形成されているのが確認された。また、表6に示されるように、実施例37～39の熱膨張係数は $0.42 \sim 0.52 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は10.8～12.1MPaで、ともに目標値を満足している。

【0093】

さらに、このハニカム構造体を塩化白金酸 0.07 mol/L 、塩化ロジウム 0.05 mol/L を含むエタノール溶液に、超音波をかけながら、10分間浸漬させた。その後、 $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ (1 kgf/cm^2) のエアで余分な溶液を取り除いて乾燥させ、大気雰囲気中で 800°C 、2時間焼成した。蛍光X線により担持されたPtおよびRhの定量を行ったところ、実施例40はPt担持量 1.2 g/L 、Rh担持量 0.2 g/L 、実施例41はPt担持量 1.3 g/L 、Rh担持量 0.3 g/L 、実施例42はPt担持量 1.1 g/L 、Rh担持量 0.2 g/L であった。

【0094】

一方、 Na_2CO_3 を添加せずに熱衝撃を与えた実施例29、35に、同様の方法でPtおよびRhを担持させたところ、実施例29はPt担持量 0.7 g/L 、Rh担持量 0.2 g/L 、実施例35はPt担持量 0.5 g/L 、Rh担持量 0.2 g/L と、実施例40～42より担持量が少なかった。これは、実施例40～42のように、 Na_2CO_3 を添加した場合には、アモルファス相が多くなり、熱衝撃によって微細なクラックがより多く形成されたため考えられる。

【0095】

(実施例43)

コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用して、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。このコーディエライト化原料に、実施例1と同様にバインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加してハニカム形状に成形した後、大気雰囲気中、 1390°C で2時間保持することにより焼成した。このコーディエライトハニカム構造体に、周波数が 29 kHz 、出力が 100 W の集束超音波を、衝撃波として与えた。得られたハニカム構造体に実施例40～42と同様の方法で触媒成分(Ptおよ

びRh)を担持させ、その担持量を調べた。また、熱膨張係数、流路方向の圧壊強度を評価し、結果を表6に併記した。

【0096】

表6のように、実施例43において、触媒成分の担持量は、Pt担持量1.9 g/L、Rh担持量0.2 g/Lであった。熱膨張係数は $0.38 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は10.6 MPaで、目標値を満足している。また、コーディエライト結晶層とアモルファス層の境界部近傍をTEMで観察したところ、幅数nm程度の微細なクラックが確認できた。

【0097】

(実施例44～46)

コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用して、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。このコーディエライト化原料に、実施例1と同様にバインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加してハニカム形状に成形した後、大気雰囲気中、1390℃で2時間保持することにより焼成した。このコーディエライトハニカム構造体を、10 MPa、300℃の高温高圧水に1時間浸漬する処理を行った(実施例44)。また、同様にして得たコーディエライトハニカム構造体を、超臨界状態のCO₂に30分浸漬し(実施例45)、あるいは水酸化ナトリウム水溶液(濃度:1 mol/L、温度:60℃)に5時間浸漬する処理を行った(実施例46)。それぞれにつき、触媒(PtおよびRh)担持量、熱膨張係数、流路方向の圧壊強度を評価した結果を表7に示す。

【0098】

【表7】

サンプル	処理条件	触媒担持量 (g/L)		熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	圧壊強度 (MPa)	備考
		Pt	Rh			
実施例44	高温高圧水 (10MPa, 300°C)	1.5	0.3	0.39	11.9	大気雰囲気焼成
実施例45	超臨界流体 (CO ₂)	2.3	0.3	0.37	11.2	大気雰囲気焼成
実施例46	水酸化ナトリウム水溶液 (1mol/L, 60°C)	2.1	0.2	0.35	12.2	大気雰囲気焼成

【0099】

実施例44～46において、触媒成分の担持量は、Pt担持量1.5～2.3 g/L、Rh担持量0.2～0.3 g/Lであり、これらの処理によっても触媒

担持を可能とする細孔が形成されていることが確認された。また、表7のように、熱膨張係数は $0.35 \sim 0.39 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は11.2～12.2 MPaで、目標値を満足している。

【0100】

(実施例47、48)

コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用して、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。このコーディエライト化原料に、実施例1と同様にバインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加してハニカム形状に成形した後、大気雰囲気中、 1390°C で2時間保持することにより焼成した。このコーディエライトハニカム構造体を、 CF_4 を用いてドライエッチングした(実施例47)。エッチング条件は、 CF_4 流量を 150 ml/min 、反応室圧力を13.3 Pa、周波数を13.56 MHz、供給電力を300 Wとし、10分間のエッチングを行った。また、同様にして得たコーディエライトハニカム構造体を、 Ar_4 を用いてスパッタエッチングした(実施例47)。エッチング条件は、反応室圧力を1.3 Pa、周波数を13.56 MHz、供給電力を100 Wとし、10分間のエッチングを行った。それぞれにつき、触媒(PtおよびRh)担持量、熱膨張係数、流路方向の圧壊強度を評価した結果を表8に示す。

【0101】

【表8】

サンプル	処理条件	触媒担持量 (g/L)		熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	圧壊強度 (MPa)	備考
		Pt	Rh			
実施例47	ドライエッチング (CF4)	1.1	0.3	0.46	11.7	大気雰囲気焼成
実施例48	スパッタエッチング (Ar)	1.3	0.2	0.45	12.7	大気雰囲気焼成

【0102】

実施例47、48において、触媒成分の担持量は、Pt担持量1.1～1.3 g/L、Rh担持量0.2～0.3 g/Lであり、これらの処理によっても触媒

担持を可能とする細孔が形成されていることが確認された。また、表8のように、熱膨張係数は $0.45 \sim 0.46 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は $11.7 \sim 12.7 \text{ MPa}$ で、目標値を満足している。

【0103】

(実施例49～51)

コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用し、Si源の5%を CeO_2 に置換して、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この原料に、バインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加し、実施例1と同様のハニカム形状に成形した。この成形体を、大気雰囲気で 800°C まで加熱して脱脂を行った後、 4000 MPa の減圧雰囲気で、 1390°C で2時間保持することにより焼成した(実施例49)。また、Al源の5%を CeO_2 に置換したコーディエライト化原料を用い、焼成雰囲気を還元雰囲気である水素雰囲気としたもの(実施例50)、Mg源の5%を CeO_2 に置換したコーディエライト化原料を用い、焼成雰囲気を大気雰囲気としたもの(実施例51)を同様にして製作し、それぞれ熱膨張係数、流路方向の圧壊強度を評価した。表9のように、熱膨張係数は $0.78 \sim 0.98 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は $10.8 \sim 12.1 \text{ MPa}$ で、目標値を満足している。

【0104】

【表 9】

サンプル	置換元素	酸素吸蔵能 (02mol/Ce02mol)	触媒担持量 (g/L)		熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	圧壊強度 (MPa)	備考
			Pt	Rh			
実施例 49	CeO ₂	4.2×10^{-2}	1.5	0.3	0.98	11.6	SiをCeで置換 減圧雰囲気焼成
実施例 50	CeO ₂	3.1×10^{-2}	2.3	0.3	0.86	12.1	AlをCeで置換 還元雰囲気焼成
実施例 51	CeO ₂	9.6×10^{-2}	2.1	0.2	0.78	10.8	MgをCeで置換 大気雰囲気焼成

【0105】

また、実施例 49～51 のハニカム構造体に、同様の方法で触媒 (Pt および

Rh) を担持させたところ、触媒成分の担持量は、Pt 担持量 1.5~2.3 g/L、Rh 担持量 0.2~0.3 g/L であり、コーディエライトハニカム構造体に CeO_2 を含有させることによって触媒担持を可能とする細孔が形成されていることが確認された。この触媒担持量は、三元触媒（触媒担持量：1.5 g/L）と同等である。また、表 9 のように、熱膨張係数は $0.78 \sim 0.98 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は 10.8~12.1 MPa で、目標値を満足している。

【0106】

これら実施例 49~51 のコーディエライトハニカム構造体の酸素吸蔵能を評価した。酸素吸蔵能の評価は、TG-DTA（リガク：TAS-200）のよって行った。製作した Ce 置換のハニカム構造体を粉碎した粉末 20 mg を 500 °C に保持し、 O_2 : 50% (N_2 バランス) の酸素雰囲気と、 H_2 : 2% (N_2 バランス) の還元雰囲気を 2 回繰返した時の酸化雰囲気と還元雰囲気での重量変化から、放出された酸素量を求めた。この酸素量を評価サンプルに含まれる CeO_2 量で割ることにより、Ce 置換したコーディエライトハニカム構造体に含まれる CeO_2 の 1 mol 当たりの O_2 放出量として、酸素吸蔵能を求めた。結果を表 9 に併記する。

【0107】

ここで、比較のために、Ce 置換していないコーディエライトハニカム構造体と、 CeO_2 を担持した三元触媒についても酸素吸蔵能を評価した。三元触媒の CeO_2 担持量は、通常の 1.25 倍の 75 g/L とした。その結果、Ce 置換していないコーディエライトハニカム構造体では、酸素吸蔵能が見られず、三元触媒の酸素吸蔵能は $1.5 \times 10^{-2} \text{O}_2 \text{ mol} / \text{CeO}_2 \text{ mol}$ であった。これに対し、実施例 49~51 の酸素吸蔵能は、 $3.1 \sim 9.6 \times 10^{-2} \text{O}_2 \text{ mol} / \text{CeO}_2 \text{ mol}$ であり、三元触媒より大きい。

【0108】

酸素吸蔵能の最も高い実施例 51 における CeO_2 含有量は約 2 重量%である。実施例 51 のハニカム構造体 1 L で吸蔵可能な酸素量と、三元触媒 (CeO_2 担持量：75 g/L) 1 L で吸蔵可能な酸素量がほぼ同等である。酸素吸蔵能の

最も高い実施例51と同様に、MgをCeで置換してCeO₂含有量が異なるハニカム構造体を製作したところ、CeO₂含有量が0.01重量%未満である場合、酸素吸蔵能が評価できないほど僅かであり、実質的に酸素吸蔵能を有していないといえる。以上より、CeO₂による酸素吸蔵能を付与するためには、CeO₂含有量が0.01重量%以上必要である。

【0109】

(実施例52、53)

コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用し、Mg源の1.2%をPtの酸化物に置換して、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この原料に、バインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加し、実施例1と同様のハニカム形状に成形した。この成形体を、大気雰囲気中で1390℃で2時間保持することにより焼成した(実施例52)。得られたコーディエライトハニカム構造体中のPtの含有量は、1.7g/Lであった。また、熱膨張係数、流路方向の圧壊強度を評価したところ、表10のように、熱膨張係数は $0.85 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は10.9MPaで、目標値を満足している。

【0110】

【表 10】

サンプル	置換元素	熱衝撃温度差 (°C)	酸素吸蔵能 (02mol/CeO ₂ mol)	Pt含有量 (g/L)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	圧壊強度 (MPa)	備考
実施例 5 2	PtO	—	—	1.7	0.85	10.9	MgをPtで置換 大気雰囲気焼成
実施例 5 3	PtO CeO ₂	300	3.9×10^{-2}	1.6	0.96	11.9	MgをPtで置換 AlをCeで置換 大気雰囲気焼成 再加熱で熱衝撃

【0111】

また、Mg 源の 1.2% を Pt の酸化物で、Al 源の 5% を CeO_2 で置換したコーディエライト化原料を用いて同様に焼成したものを、室温まで冷却した後、 320°C に再加熱し、水（温度： 20°C ）中に投入して急冷させた（実施例 53）。得られたコーディエライトハニカム構造体中の Pt の含有量は、 1.6 g/L であり、酸素吸蔵能は、 $3.9 \times 10^{-2} \text{O}_2 \text{ mol/CeO}_2 \text{ mol}$ であった。また、熱膨張係数、流路方向の圧壊強度を評価したところ、表 10 のように、熱膨張係数は $0.85 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は 10.9 MPa で、目標値を満足している。

【0112】

以上のようにして得たコーディエライトハニカム構造体の性能を評価するために、炭化水素の浄化試験を行った。実施例 1、11～18、25～33、40～53 において製作したコーディエライトハニカム構造体に触媒を担持させたセラミック触媒体を、直径 15 mm 、長さ 10 mm の円柱状に切り出し、モデルガスベンチで各設定温度での浄化率を測定した。モデルガス条件は、 C_3H_6 が 500 ppm 、 O_2 が 5% の N_2 バランスとし、 $\text{SV} = 10000$ として測定を行い、 C_3H_6 の浄化率が 50% に達した温度を 50% 浄化温度として、測定結果を表 11 に示した。

【0113】

【表 11】

サンプル	50%浄化温度 (°C)	触媒担持量 (g/L)		担持方法	備考
		Pt	Rh		
比較例 8	489	—	—	—	触媒無し
比較例 9	184	1.25	0.25	—	三元触媒
実施例 1	188	1.9	—	I ₂ /I ₂ 溶液	
実施例 1 1	263	7.7	—	↑	
実施例 1 2	233	2.3	—	↑	
実施例 1 3	255	8.8	—	↑	
実施例 1 4	221	2.5	—	↑	
実施例 1 5	238	2.4	—	↑	
実施例 1 6	263	2.0	—	↑	
実施例 1 7	238	4.4	—	↑	
実施例 1 8	187	2.4	—	↑	
実施例 2 5	223	1.2	—	CVD	
実施例 2 6	233	1.0	—	PVD	
実施例 2 7	212	1.5	—	超臨界流体	
実施例 2 8	204	3.7	—	I ₂ /I ₂ 溶液	
実施例 2 9	206	4.1	—	↑	
実施例 3 0	190	2.6	—	↑	
実施例 3 1	194	4.1	—	↑	
実施例 3 2	206	3.4	—	↑	
実施例 3 3	195	3.8	—	↑	
実施例 4 0	221	1.2	0.2	I ₂ /I ₂ 溶液+超音波	
実施例 4 1	202	1.3	0.3	↑	
実施例 4 2	206	1.1	0.2	↑	
実施例 4 3	199	1.9	0.2	↑	
実施例 4 4	207	1.5	0.3	↑	
実施例 4 5	200	2.3	0.3	↑	
実施例 4 6	230	2.1	0.2	↑	
実施例 4 7	219	1.1	0.3	↑	
実施例 4 8	211	1.3	0.2	↑	
実施例 4 9	214	0.6	0.5	↑	
実施例 5 0	226	1.8	1.1	↑	
実施例 5 1	210	1.3	0.2	↑	
実施例 5 2	253	1.7	—	—	
実施例 5 3	247	1.6	—	—	

【0114】

この時、比較のため、評価装置にセラミック触媒体を入れない場合（比較例 8

）、コーディエライトハニカム構造体に γ -アルミナを 150 g/L コートしたものに、 $\text{Pt } 1.25\text{ g/L}$ 、 $\text{Rh } 0.25\text{ g/L}$ と、助触媒として CeO_2 を 75 g/L 担持した三元触媒（比較例9）についても、浄化性能の評価を行い、結果を表11に併記した。

【0115】

表11に明らかなように、セラミック触媒体を入れない比較例8の場合は、浄化温度は 500°C と高いが、比較例9の三元触媒では、 184°C に低くなっている。これに対し、実施例では、比較例9の三元触媒と同程度の触媒担持量において、50%浄化温度が $187\sim 263^\circ\text{C}$ と、三元触媒と同等がやや高い程度であり、セラミック触媒体を入れない比較例8の半分程度となっていて、高い浄化性能を有していることがわかる。

【0116】

さらに、セラミック触媒体において担持された触媒金属粒子の状態と、浄化性能との関係を調べるために、以下の試験を行った。まず、評価サンプルとして、Si源の10%をSiと価数の異なる元素の酸化物(Ga_2O_3)で置換したコーディエライト化原料を成形、焼成（大気雰囲気、 1390°C 、2時間）して得たコーディエライトハニカム構造体に、塩化白金酸 0.07 mol/L 、塩化ロジウム 0.05 mol/L を含むエタノール溶液を用いて触媒成分を担持させたセラミック触媒体を作製した。この時、超音波をかけながら、エタノール溶液に浸漬（10分間）し、乾燥、焼成（大気雰囲気中、 800°C 、2時間）したものをサンプル1、超音波をかけずに、エタノール溶液に浸漬、乾燥、焼成したものをサンプル2、サンプル2をさらに熱処理（ 1000°C 、50時間）して熱劣化させたものをサンプル3とした。

【0117】

これら評価サンプル1～3のセル壁表面をTEM観察し、触媒金属粒子の担持状態を調べた。TEM観察は、20万倍の倍率で観察し、1視野当たり30点について触媒金属粒子間の間隔を測定した。これを5視野で測定して、触媒金属粒子の平均間隔を求めた。結果を表12に示す。また、これら評価サンプル1～3について、上記したのと同様の方法で C_3H_6 の50%浄化温度を測定したとこ

ろ、それぞれ254℃、336℃、460℃であった。

【0118】

【表12】

サンプル	サンプル1	サンプル2	サンプル3
50%浄化温度 (℃)	254	336	460
触媒金属粒子の 平均間隔 (nm)	23	74	108

【0119】

表12において、熱劣化させたサンプル3は、 C_3H_6 の50%浄化温度が460℃で、触媒金属粒子の平均間隔が108nmと100nmを越えている。上記表11のように、触媒担持なしの比較例8における50%浄化温度が484℃であるので、50%浄化温度が460℃のサンプル3は、ほとんど浄化性能を有していないといえる。サンプル2は、50%浄化温度が336℃で触媒金属粒子の平均間隔が74nm、サンプル1は、50%浄化温度が254℃で平均間隔が23nmであり、触媒金属粒子の平均間隔が小さくなるほど50%浄化温度が低くなっている。以上より、所望の浄化性能を有するには、触媒金属粒子の平均間隔が100nm以下であることが必要であり、平均間隔が小さいほど浄化性能が向上する。また、サンプル1のように、担持時に超音波を用いると、触媒成分が細孔に入り込みやすくなり、平均間隔をより小さくできることがわかる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 γ -アルミナで被覆することなく、必要量の触媒成分を担持可能なコーディエライトハニカム構造体よりなるセラミック担体を得る。

【解決手段】 コーディエライト結晶格子中に酸素欠陥または格子欠陥を形成し、あるいは熱衝撃を与えて微細なクラックを形成することにより、コーディエライトハニカム構造体表面に、担持する触媒成分の直径の1～100倍の直径または幅の細孔を、 $1 \times 10^{16}/L$ 以上形成する。この細孔に触媒成分を担持可能であり、 γ -アルミナで比表面積を増加させる必要がないので、低熱容量かつ低圧損で、熱膨張係数の低いセラミック担体を得られる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004695]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地

氏 名 株式会社日本自動車部品総合研究所

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004260]

1. 変更年月日 1996年10月 8日
[変更理由] 名称変更
住 所 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
氏 名 株式会社デンソー